

**Alumina prodn from aluminium chloride - reacting in a two stage fluidised bed appts working at different gas flow rates**

**Patent Assignee: ALUMINIUM PECHINEY**

**Inventors: MARCHESSAUX P; PLASS L; REH L; SCHMIDT H W; SCHOENE G**

**Patent Family (19 patents, 16 countries)**

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Update	Type
BE 842502	A	19761001				197643	B
NL 197605970	A	19761206				197652	E
DE 2524541	A	19761222	DE 2524541	A	19750603	197701	E
SE 197606304	A	19761226				197703	E
BR 197603521	A	19770104				197704	E
JP 51147498	A	19761216				197705	E
FR 2313317	A	19770204				197712	E
DD 124872	A	19770316				197723	E
ZA 197603252	A	19770603				197735	E
US 4080437	A	19780321	US 1976688124	A	19760520	197817	E
CA 1053443	A	19790501				197922	E
GB 1553629	A	19791003				197940	E
JP 1979032000	B	19791011				197945	E
HU 17463	T	19791228				198003	E
SU 682120	A	19790825				198017	E
CS 197603416	A	19800915				198101	E
RO 72700	A	19810730				198207	E
DE 2524541	C	19860821	DE 2524541	A	19750603	198634	E
NL 180497	B	19861001				198643	E

**Priority Application Number (Number Kind Date): DE 2524541 A 19750603**

**Patent Details**

Patent Number	Kind	Language	Pages	Drawings	Filing Notes
BE 842502	A	FR			
SE 197606304	A	SV			
BR 197603521	A	PT			
ZA 197603252	A	EN			
CA 1053443	A	EN			

**Alerting Abstract:** BE A

Aluminium chloride hexahydrate is thermally decomposed in a highly expanded turbulent fluidised bed with a lessening of concentration of solid matter from the bottom to the top of the bed, solid material being removed from the top of the bed with the fluidising gas. The gas is then sepd. from the solids and recycled. The material is dehydrated and partly decomposed in one or more predrying heat exchangers heated with the gas leaving the fluidised bed. The reaction product is fed to a fluidised exchanger which uses a gas contg. O<sub>2</sub> as fluidising gas, at least part of the hot gas leaving this exchanger being fed to the fluidised bed as secondary gas above the gas distributor and the heating devices. The process is characterised in that the solids sepd. from the gas are carried into a stand-by reactor at a low gas velocity, while a partial current of solids is returned in controlled amount to the turbulent fluidised bed so as to regulate the density of the suspension in the bed, after the solids have remained in the bed for a sufficient length of time. The process permits use of a long reaction time compared with prior art processes, thus allowing for prodn. of high purity Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**International Classification (Main):** B01J-008/26 **(Additional/Secondary):** C01B-007/08, C01F-007/30  
**US Classification, Issued:** 423625, 3410, 3411, 422139, 423DIG.016, 423481, 43215

#### Original Publication Data by Authority

##### Belgium

Publication Number: BE 842502 A (Update 197643 B)

Publication Date: 19761001

Assignee: ALUMINIUM PECHINEY (PECH) ALUMINIUM PECHINEY (PECH)

Language: FR

Priority: DE 2524541 A 19750633

Original IPC: B01J-8/26 C01B-7/08 C01F-7/30

Current IPC: B01J-8/26 C01B-7/08 C01F-7/30

##### Brazil

Publication Number: BR 197603521 A (Update 197704 E)

Publication Date: 19770104

Language: PT

##### Canada

Publication Number: CA 1053443 A (Update 197922 E)

Publication Date: 19790501

Language: EN

##### Czechoslovakia

Publication Number: CS 197603416 A (Update 198101 E)

Publication Date: 19800915

Language: CS

##### German Democratic Republic

Publication Number: DD 124872 A (Update 197723 E)

Publication Date: 19770316

Language: DE

##### Germany

Publication Number: DE 2524541 A (Update 197701 E)

Publication Date: 19761222

\*\*Verfahren zur thermischen Spaltung von Aluminiumchloridhydrat\*\*

Assignee: Aluminium Pechiney, Lyon, FR

Inventor: Marchessaux, Philippe, Aix-en-Provence, FR Reh, Lothar, Dr.-Ing., 6000 Bergen-Enkheim Plass, Ludolf, Dr.-Ing., 6242 Kronberg Schmidt, Hans-Werner, Dr.-Ing., 6000 Frankfurt Schoene, Guenther, 6092 Kelsterbach

Agent: Fischer, E., Dr., Rechtsanwalt, 6000 Frankfurt

**Language:** DE

Application: DE 2524541 A 19750603 (Local application)

Original IPC: C01F-7/30

Current IPC: C01F-7/30(A)

Claim: \* 1. Verfahren zur thermischen Spaltung von Aluminiumchloridhydrat bei einem Wirbelzustand mit stark aufgelockerter Wirbelschicht und einem Gefüge der Feststoffkonzentration von unten nach oben sowie Austrag der Feststoffe zusammen mit den Gasen am oberen Teil des Schachtes, wobei die Feststoffe vom Gas getrennt und mindestens teilweise in das Wirbelbett zurückgeführt werden, dem Prozess zu unterwerfendes Material in mindestens einem mit den Abgasen des Wirbelschichtofens betriebenen Schwebcaustauscher vorentwässert, erhitzt und/oder teilweise gespalten und dem Wirbelschichtreaktor zugeleitet wird, das Reaktionsprodukt einem Wirbelkocher aufgegeben wird, der mit sauerstoffhaltigem Gas als Fluidisierungsgas betrieben wird, mindestens ein Teil des aus dem Wirbelkocher austretenden erhitzen Fluidisierungsgases dem Wirbelschichtofen als Sekundärgas oberhalb des Gasverteilers zugeleitet wird und die zur Durchführung der Reaktion erforderliche Beheizung durch Zufuhr von Brennstoff in die Zone zwischen Gasverteiler und Sekundärgasleitung erfolgt, dadurch gekennzeichnet, dass die vom Gas abgetrennten Feststoffe in einer mit geringer Gasgeschwindigkeit fluidisierten Verweilzeitreaktor eingetragen werden, ein Feststoffteilstrom zur Einstellung einer bestimmten Suspensionsdichte in den Wirbelschichtofen kontrolliert rückgeführt und ein weiterer Teilstrom nach hinreichend langer Verweilzeit dem Wirbelkocher zugeleitet wird. |DE 2524541 C (Update 198634 E)

Publication Date: 19860821

**\*\*Verfahren zur thermischen Spaltung von Aluminiumchloridhydrat\*\***

Assignee: Aluminum Pechiney, Lyon, FR

Inventor: Marchessaux, Philippe, Aix-en-Provence, FR Reh, Lothar, Dr.-Ing., 6000 Frankfurt, DE Plass, Ludolf, Dr.-Ing., 6242 Kronberg, DE Schmidt, Hans-Werner, Dr.-Ing., 6000 Frankfurt, DE Schoene, Guenther, 6092

Kelsterbach, DE

Age nt: Fischer, E., Dr., Rechtsanwalt, 6000 Frankfurt

**Language:** DE

Application: DE 2524541 A 19750603 (Local application)

Original IPC: C01F-7/30

Current IPC: C01F-7/30(A)

**France**

Publication Number: FR 2313317 A (Update 197712 E)

Publication Date: 19770204

Language: FR

**Great Britain**

Publication Number: GB 1553629 A (Update 197940 E)

Publication Date: 19791003

Language: EN

**Hungary**

Publication Number: HU 17463 T (Update 198003 E)

Publication Date: 19791228

Language: HU

**Japan**

Publication Number: JP 51147498 A (Update 197705 E)

Publication Date: 19761216

Language: JA|JP 1979032000 B (Update 197945 E)

Publication Date: 19791011

Language: JA

**Netherlands**

Publication Number: NL 180497 B (Update 198643 E)

Publication Date: 19861001

Language: NL|NL 197605970 A (Update 197652 E)  
Publication Date: 19761206  
Language: NL

**Romania**

Publication Number: RO 72700 A (Update 198207 E)  
Publication Date: 19810730  
Language: RO

**Sweden**

Publication Number: SE 197606304 A (Update 197703 E)  
Publication Date: 19761226  
Language: SV

**Soviet Union**

Publication Number: SU 682120 A (Update 198017 E)  
Publication Date: 19790825  
Language: RU

**United States**

Publication Number: US 4080437 A (Update 197817 E)  
Publication Date: 19780321  
\*\*Process for thermal decomposition of aluminum chloride hexahydrate\*\*  
Assignee: Aluminum Pechiney  
Inventor: Reh, Lothar, DE, US Plass, Ludolf Schmidt, Hans Werner Schoene, Gunter Marchessaux, Philippe  
Agent: McDougall, Hersh Scott  
Language: EN  
Application: US 1976688124 A 19760520 (Local application)  
Original IPC: C01F-7/30  
Current IPC: C01F-7/30(A)  
Original US Class (main): 423625  
Original US Class (secondary): 3410 3411 422139 423DIG.016 423481 43215  
Original Abstract: Process for the thermal decomposition of aluminum chloride hexahydrate into anhydrous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, comprising predrying and then decomposition in a fluidization reactor, the said fluidization being ensured by recycled gaseous HCl, and finally heating at the temperature necessary to obtain the desired crystallization state, namely anhydrous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, the said pre-drying being carried out by the gases coming from this final heating.

**South Africa**

Publication Number: ZA 197603252 A (Update 197735 E)  
Publication Date: 19770603  
Language: EN

Derwent World Patents Index

© 2008 Derwent Information Ltd. All rights reserved.  
Dialog® File Number 351 Accession Number 1187502

⑯ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑯ **Patentschrift**  
⑯ **DE 2524541 C2**

⑯ Int. Cl. 4:

**C01F 7/30**

⑯ Aktenzeichen: P 2524 541-4-41  
⑯ Anmeldetag: 3. 6. 75  
⑯ Offenlegungstag: 23. 12. 76  
⑯ Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 21. 8. 86

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑯ Patentinhaber:

Aluminium Pechiney, Lyon, FR

⑯ Vertreter:

Fischer, E., Dr., Rechtsanw., 6000 Frankfurt

⑯ Erfinder:

Marchessaux, Philippe, Aix-en-Provence, FR; Reh, Lothar, Dr.-Ing., 6000 Frankfurt, DE; Plass, Ludolf, Dr.-Ing., 6242 Kronberg, DE; Schmidt, Hans-Werner, Dr.-Ing., 6000 Frankfurt, DE; Schoene, Günther, 6092 Kelsterbach, DE

⑯ Im Prüfungsverfahren entgegengehaltene  
Druckschriften nach § 44 PatG:

DE-OS 17 67 628

⑯ Verfahren zur thermischen Spaltung von Aluminiumchloridhydrat

**DE 2524541 C2**

**DE 2524541 C2**

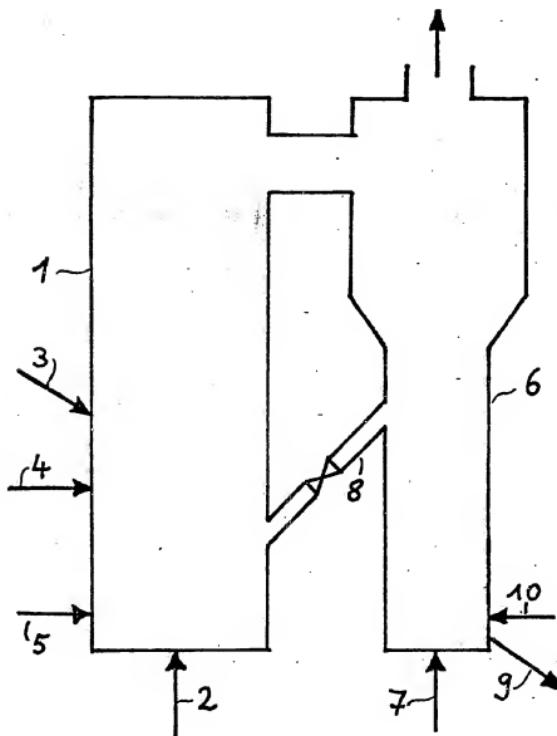


Fig. 1

## Patentansprüche:

1. Verfahren zur thermischen Spaltung von Aluminiumchlorhydrat in einer stark aufgelockerten Wirbelschicht mit einem Gefüle der Feststoffkonzentration von unten nach oben sowie Austrag der Feststoffe zusammen mit den Gasen am oberen Teil des Schachtes, wobei die Feststoffe vom Gas getrennt und mindestens teilweise in das Wirbelsbett zurückgeführt werden, dem Prozeß zu unterwerfendes Material in mindestens einem mit den Abgasen des Wirbelschichtofens betriebenen Schweißaus tauscher vorentwässert, erhitzt und/oder teilweise gespalten und dem Wirbelschichtreaktor zugeleitet wird, das Reaktionsprodukt einem Wirbelschlücker aufgegeben wird, der mit sauerstoffhaltigem Gas als Fluidisierungsgas betrieben wird, mindestens ein Teil des aus dem Wirbelschlücker austretenden erhitzen Fluidisierungsgases dem Wirbelschichtofen als Sekundärgas oberhalb des Gasverteilers zugeleitet wird und die zur Durchführung der Reaktion erforderliche Beheizung durch Zufuhr von Brennstoff in die Zone zwischen Gasverteiler und Sekundärgasleitung erfolgt, dadurch gekennzeichnet, daß man die vom Gas abgetrennten Feststoffe in einen mit geringer Gasgeschwindigkeit fluidisierten, gegebenenfalls beheizten Verweilzeitreaktor einträgt, in dem die Suspensionsdichte auf größer 600 kg/m<sup>3</sup> eingestellt ist, einen Feststofffeilstrom in den Wirbelschichtofen kontrolliert rückführt, um die Suspensionsdichten im Wirbelschichtreaktor in der Zone zwischen Gasverteiler und Sekundärgaszuführung auf 20 bis 500 kg/m<sup>3</sup> und in der Zone oberhalb der Sekundärgasleitung auf 1 bis 20 kg/m<sup>3</sup> einzustellen, und einen weiteren Feilstrom nach einer mittleren Verweilzeit der Feststoffe im Wirbelschichtreaktor von 10 bis 30 Minuten und einen im Vergleich zu dieser zweit, bis zehnfachen mittleren Verweilzeit der Feststoffe im Verweilzeitreaktor dem Wirbelschlücker zuleitet.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das Aluminiumchlorhydrat dem Wirbelschichtreaktor teilweise direkt und teilweise indirekt nach Vorwärmung durch das Abgas aufgibt.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur thermischen Spaltung von Aluminiumchlorhydrat in einer stark aufgelockerten Wirbelschicht mit einem Gefüle der Feststoffkonzentration von unten nach oben sowie Austrag der Feststoffe zusammen mit den Gasen am oberen Teil des Schachtes, wobei die Feststoffe vom Gas getrennt und mindestens teilweise in das Wirbelsbett zurückgeführt werden, dem Prozeß zu unterwerfendes Material in mindestens einem mit den Abgasen des Wirbelschichtofens betriebenen Schweißaus tauscher vorentwässert, erhitzt und/oder teilweise gespalten und dem Wirbelschichtreaktor zugeleitet wird, das Reaktionsprodukt einem Wirbelschlücker aufgegeben wird, der mit sauerstoffhaltigem Gas als Fluidisierungsgas betrieben wird, mindestens ein Teil des aus dem Wirbelschlücker austretenden erhitzen Fluidisierungsgases dem Wirbelschichtofen als Sekundärgas oberhalb des Gasverteilers zugeleitet wird und die zur Durchführung der Reaktion erforderliche Beheizung durch Zufuhr von Brennstoff in

die Zone zwischen Gasverteiler und Sekundärgasleitung erfolgt.

Zur thermischen Spaltung von Aluminiumchlorhydrat ist neben Verfahren in der »klassischen« Wirbelschicht, also mit einem Verteilungszustand, bei dem eine dichte Phase durch einen deutlichen Dichtesprung von dem darüber befindlichen Gas- oder Staubaum getrennt ist (DE-OS 16 67 195, 22 61 083), auch ein solches bekannt, das sich einer sogenannten stark expandierten 10 Wirbelschicht bedient (DE-OS 17 67 628). Hierbei liegen Verteilungszustände ohne definierte obere Grenzschicht vor, die erhalten werden, indem eine wesentlich höhere Gasgeschwindigkeit eingestellt wird, als zur Aufrechterhaltung einer klassischen Wirbelschicht zu 15 läßt ist, und bei der der Feststoff vom Gas schnell aus dem Reaktor ausgetragen würde, wenn nicht ständig neues Material nachgespeist wird. Die Feststoffkonzentration ist niedriger als im Bett, aber erheblich höher als in Staubaum einer klassischen Wirbelschicht. Ein 20 Dichtesprung zwischen dichter Phase und darüber befindlichem Staubaum ist nicht vorhanden, jedoch nimmt innerhalb des Reaktors die Feststoffkonzentration von unten nach oben kontinuierlich ab.

Mit dem Verfahren der DE-OS 17 67 628 gelingt insbesondere eine weitestgehende Ausnutzung der Abwärme von Abgas und ausgetragenem Feststoff, daß eine maximale Brennstoffausnutzung, d. h. optimale Wärmeverbrauchszahl, erreichbar ist. Die Verbrennung in zwei Stufen, nämlich zunächst nur mit Fluidisierungsgas unterstöchiometrisch im Bereich hoher Dispersionsdichte, dann in Gegenwart von Sekundärgas stöchiometrisch bzw. geringfügig überstöchiometrisch schließt Überhitzungen einzelner Bereiche des Wirbelschlückers aus. Hohe Temperaturkonstanz und genaue Temperatursteuerung sind möglich.

Trotz dieser großen Vorteile weist dieses bekannte Verfahren bei seiner Anwendung auf die Spaltung von Aluminiumchlorhydrat einen Nachteil dar auf, wenn aus reaktionstechnischen Gründen, z. B. wegen Phasenumwandlungen oder Erzielung hoher Produktivität, hohe Mindestverweilzeiten des gebildeten Aluminiumoxid im Reaktorsystem erforderlich sind. Zwar ist auch bei dem bekannten Verfahren eine hohe Mindestverweilzeit durch Vergrößerung der Ofenhöhe erreichbar, jedoch steigt hierbei der Druckverlust im Wirbelschichtreaktor und damit der Energiebedarf erheblich an.

Eine Erhöhung jedoch nur der mittleren Verweilzeit ist erreichbar entweder bei konstanter Suspensionsdichte im Wirbelschichtreaktor durch Herabsetzung der Produktionsmenge (gleicher Druckverlust) oder bei konstanter Produktionsmenge durch Vergrößerung der Suspensionsdichte, was mit einem starken Anwachsen des Druckverlustes und der Feststoffkreirkulation weit 35 über das technisch erforderliche Maß hinaus verbunden ist.

Aufgabe der Erfindung ist, unter Beibehaltung der Vorteile des aus der DE-OS 17 67 628 bekannten Verfahrens die vorstehend im Zusammenhang mit hohen Mindestverweilzeiten bzw. mittleren Verweilzeiten erwähnten Nachteile zu beseitigen, ohne gleichzeitig einen zusätzlichen verfahrensmäßigen Aufwand in Kauf nehmen zu müssen.

Die Aufgabe wird durch das im Patentanspruch 1 angegebene Verfahren gelöst.

Die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt mithin in einem im wesentlichen aus einem Wirbelschichtreaktor und einem Verweilzeitreak-

tor bestehenden, das Kernstück des Verfahrens bilden den System, indem die einzelnen Phasen der Gesamtreaktion entsprechend den reaktionstechnischen Erfordernissen den beiden Reaktoren zugeordnet werden. Der beim Spaltprozeß den Hauptanteil des Wärmebedarfs verbrauchende Schritt der Aufheizung der Teilchen erfolgt im Wirbelschichtreaktor. Das Erreichen der endgültigen Produktqualität, das gegenüber der Hauptreaktion eine vergleichsweise längere Reaktionszeit, z. B. aufgrund von Phasenumwandlungen oder Diffusionsprozessen, erfordert und nur noch einer geringen Wärmezufuhr bedarf, geschieht dann im Verweilzeitreaktor. Teilchen im Korngrößenbereich von beispielsweise 20 bis 300  $\mu$ m, bezogen auf die mittlere Korngröße  $d_{p,0}$ , werden sehr rasch aufgeheizt und reagieren aufgrund ihrer hohen spezifischen Oberfläche sehr schnell, so daß in den meisten Fällen ca. 90% der Gesamtreaktion bereits nach dem ersten Verlassen des Wirbelschichtreaktors abgelaufen sind. Die restliche Reaktion erfolgt dann wirtschaftlicher sowie produkt- und appratuseinhender im Verweilzeitreaktor.

Das erfundungsgemäße Verfahren verbindet die Möglichkeit einer intensiven Wärmezufuhr im Wirbelschichtreaktor mit den Vorteilen der weichen, weil zweistufigen insgesamt nahestöchiometrischen Verbenzung. Die aus den obengenannten Verweilzeit erforderlichen Nachteile werden vermieden durch den Eintrag der von den Gasen abgeschiedenen Feststoffe in den Verweilzeitreaktor, von dem gerade so viel Feststoff zurückgeführt wird, als zur Einstellung der Suspensionsdichten im Wirbelschichtreaktor und als gegebenenfalls zur Vermeidung nennenswerter Temperaturunterschiede im Gesamtsystem Wirbelschichtreaktor/Verweilzeitreaktor notwendig ist.

Im Wirbelschichtreaktor herrscht ein Druckverlust von etwa 250 bis 900 mm WS.

Bei Definition der Betriebsbedingungen für den Wirbelschichtreaktor über die Kennzahlen von Froude und Archimedes ergeben sich die Bereiche:

$$0,1 < 3/4 \cdot Fr^2 \cdot \frac{\rho_g}{\rho_k - \rho_g} < 10$$

ibzw.

$$0,1 < Ar < 100,$$

wobei

$$Ar = \frac{d_k^2 \cdot g \cdot (\rho_k - \rho_g)}{\rho_k \cdot v^2}$$

ist.

Es bedeuten:

- $Fr$  die Froudezahl
- $Ar$  die Archimedeszahl
- $\rho_g$  die Dichte des Gases in  $\text{kg}/\text{m}^3$
- $g$  die Gravitationskonstante in  $\text{m}/\text{sec}^2$
- $\rho_k$  die Dichte des Feststoffteilchens in  $\text{kg}/\text{m}^3$
- $d_k$  den Durchmesser des kugelförmigen Teilchens in  $\text{m}$
- $v$  die kinematische Zähigkeit in  $\text{m}^2/\text{sec}$

Die Suspensionsdichte im Verweilzeitreaktor ist demgegenüber aufgrund der geringen Fluidisierungsgeschwindigkeit, die im wesentlichen lediglich eine Durchmischung des Feststoffs bewirken soll, erheblich höher.

In der Definition bezüglich Froude und Archimedes ergeben sich der gleiche Archimedeszahlbereich wie im Wirbelschichtreaktor und eine Froudezahl entsprechend

$$2/4 \cdot Fr^2 \cdot \frac{\rho_g}{\rho_k - \rho_g} < 5 \cdot 10^{-3}.$$

Die Abmessung von Wirbelschichtreaktor und Verweilzeitreaktor relativ zueinander werden im wesentlichen von der zur Erzeugung einer bestimmten Produktqualität erforderlichen mittleren Gesamtverweilzeit bestimmt. Dabei ist die mittlere Verweilzeit der Feststoffe im Wirbelschichtreaktor von 10 bis 30 Minuten und im Verweilzeitreaktor entsprechend dem zwei- bis zehnfachen zu berücksichtigen.

Bei der Definition der mittleren Verweilzeit im Wirbelschichtreaktor geht die aus dem Verweilzeitreaktor rückgeführt Feststoffmenge mit ein und ist erreichbar, da der Summe der mittleren Suspensionsdichten in beiden Reaktoren, bezogen auf die stündliche Produktmenge.

Die Wahl der Fluidisierungs- und Sekundärgasmenge, insbesondere aber die Aufteilung beider Gasströme und die Höhe der Sekundärgaszuführung, geben zu-sätzliche Regelungsmöglichkeiten an die Hand.

Das Sekundärgas wird üblicherweise in einer Höhe zugeführt, die bei 10 bis 30% der Gesamthöhe des Wirbelschichtreaktors liegt. Das Mengenverhältnis von dem Wirbelschichtreaktor zugeführtem Sekundärgas zu Fluidisierungsgas sollte zweckmäßigerverweise auf 10 : 1 bis 1 : 1 eingestellt werden.

Sofern zur Einstellung der erforderlichen Suspensionsdichte im Wirbelschichtreaktor eine nur geringe Rückführung von Feststoff aus dem Verweilzeitreaktor notwendig, jedoch eine vergleichsweise lange Gesamtverweilzeit erwünscht ist, ist es zweckmäßig, im Verweilzeitreaktor durch direkte Brennstoffzufügung zu verhindern. Im Hinblick auf die Temperatur im System dient dann die Zirkulation nicht der vollen Deckung, z. B. der Abstrahlungsverluste des Verweilzeitreaktors, sondern lediglich der Feinregulierung.

Eine vorteilhafte Steuerung der Abgastemperatur bei insbesondere feuchtem Aufgabegut ist dadurch erzielbar, daß das Aluminiumchloridhydrat dem Wirbelschichtreaktor teilweise direkt und teilweise indirekt nach Vorwärmung durch das Abgas aufgegeben wird. Durch geeignete Aufteilung kann beispielsweise eine für die Reinigung des Abgases im Elektrofilter vorteilhafte Temperatur eingestellt und eine Unterschreitung des Taupunktes vermieden werden.

Im Hinblick auf eine weitgehende Wärmeirtschaftlichkeit sieht eine weitere Ausgestaltung vor, den abgeführten Feststoffstrom in einem Wirbelkühler, der mehrere nacheinander durchfliessbare Kühlkammern aufweist, zu kühlen. Dieser Wirbelkühler kann zusätzlich mit in die Kammern eintauchenden Kühlregistern ausgestattet sein, in denen beispielsweise Fluidisierungsgas für den Wirbelschichtreaktor und/oder für den Verweilzeitreaktor aufgeheizt wird.

Die Reaktoren zugeführten Gasmengen werden zweckmässigerweise derart gewählt, daß im Wirbelschichtreaktor eine Gasgeschwindigkeit von 3 bis 15  $\text{m}/\text{sec}$ , vorzugsweise 4 bis 10  $\text{m}/\text{sec}$ , und im Verweilzeitreaktor Geschwindigkeiten von 0,1 bis 0,3  $\text{m}/\text{sec}$ , jeweils den im leeren Reaktor bezogen, herrschen.

Die Arbeitstemperaturen sind in weiten Grenzen beliebig und richten sich im wesentlichen nach der ange-

streben Produktqualität. Sie können in einem Bereich von 650 bis 1050°C liegen.

Als Fluidisierungs- und Sekundärgas, das in jedem Fall Sauerstoff enthält, kann Luft eingesetzt werden. Um eine hohe Konzentration an Chlorwasserstoff im Abgas zu erhalten, ist es vorteilhaft, als Fluidisierungs-gas und/oder als Sekundärgas sauerstofffreie Gase, vorzugsweise mit Sauerstoffgehalten bis 70 Vol.-%, einzusetzen.

Die den Schwebearmstaucher verlassenden Abgase werden vor Absorption des darin enthaltenen Chlorwasserstoffes zweckmäßigerweise in einem Elektrofilter oder einem Venturi-Wäscher von mitgeführten Feststoffen feingereinigt. Der abgeschiedene Feststoff oder der im Wäscher anfallende Trübe kann in den Reaktor zurückgeführt werden.

In den Abbildungen veranschaulichen

Fig. 1 eine schematische Darstellung der das Kernstück des Verfahrens bildenden aus Wirbelschichtreaktor und Verweilzeitreaktor bestehenden Systems und

Fig. 2 ein Fließschema des erfindungsgemäßen Verfahrens.

In der Darstellung gemäß Fig. 1 wird in den Wirbelschichtreaktor 1, der über Leitung 2 mit Fluidisierungs-gas beaufschlagt wird, über Leitung 3 vorgewärmtes Gas aufgegeben. Der Eintrag von Sekundärgas erfolgt über die Zuführleitung 4, der von Brennstoff über Leitung 5. Der durch die herrschenden Betriebsbedingungen aus dem Wirbelschichtreaktor 1 ausgetragene Feststoff wird im oberen Bereich des Verweilzeitreaktors 6 vom Gas abgetrennt und gelangt in den unteren durch die Zuführung von Gas über Leitung 7 schwach fluidisierten Bereich. Die kontrollierte Rückführung von Feststoff in den Wirbelschichtreaktor 1 geschieht über Leitung 8, die Entnahme über Austragsvorrichtung 9. Mit 10 ist eine zusätzliche Brennstoffleitung zum eventuellen zusätzlichen Beheizen des Verweilzeitreaktors 6 angedeutet.

Im Fließschema gemäß Fig. 2 wird das filterfeuchte Aluminiumchloridhydrat von einem Aufgabekunker 11 über die Dosierbandwage 12, die verstellbare Verteilerschüre 13 und die nachgeschaltete Eintragsvorrichtung 14 in den als Venturi-Trockner 15 ausgebildeten Schwebearmstaucher eingetragen und mit dem Abgasstrom aus dem Wirbelschichtreaktor 1 gemischt. Durch die mit dem Abgasstrom zugeführte Wärme wird die Oberflächenfeuchte verdampft und das Chlorid zum Teig gespalten.

Das vorgeknetete und teilweise gespaltene Chlorid wird mit dem Abgasstrom aus dem Venturi-Trockner 15 ausgetragen und in mindestens einem Entstaubungszylinder 19 abgeschieden. Die Entredigung des Abgases erfolgt in einem Elektrofilter 20. Das gereinigte Abgas verläßt die Anlage am Austritt des Elektrofilters und gelangt in die Absorptionsvorrichtung.

Zur Vermeidung von Überhitzungen des Abgassystems wird bei Betriebsstörungen automatisch über die Rohrleitung 21 und die Dose 22 Wasser oder Chlorwasserstofflösung in den Venturi-Trockner 15 eingespritzt.

Der im Entstaubungszylinder 19 abgeschiedene Feststoff gelangt über die Rückführleitung 23 in den Wirbelschichtreaktor 1. Der im Elektrofilter 20 anfallende Feststoff wird gesammelt und ebenfalls der Rückführleitung 23 zugeführt.

Die Kalzination des vorgekneteten und schon teilweise gespaltenen Chlorids erfolgt in dem Wirbelschichtreaktor 1. Die notwendige Wärmemenge für die restliche Spaltung und Kalzination zu  $Al_2O_3$  wird dem

System mit Brennerlanzen 5 durch direkte Eindüsung des Brennstoffs in die Wirbelschicht zugeführt. Als Brennstoffe können Heizöl oder Heizgas verwendet werden.

5 Die benötigte Verbrennungs- und Wirbelgasmenge wird einmal als Fluidisierungs-gas 2 unter dem Gasverteiler und einmal als Sekundärgas über Leitung 4 oberhalb des Gasverteilers zugeführt.

Das in dem heißen Verbrennungsgasstrom mitgeführte Material wird im Oberteil des Verweilzeitreaktors 6 abgeschieden und gelangt dann in den unteren Bereich. Zur Fluidisierung wird eine möglichst geringe Menge Fluidisierungs-gas verwendet. Falls erforderlich, kann eine geringe Menge Brennstoff über 10 zusätzlich zugegeben werden. Durch die zusätzliche Verweilzeit bei hoher Temperatur und sehr niedriger Fluidisierungsgeschwindigkeit im Verweilzeitreaktor 6 wird erreicht, daß

durch eine lange Gesamtverweilzeit: ein Aluminiumoxid mit sehr niedrigem Restchlorgehalt erzeugt wird und

nur die zur Aufrechterhaltung einer dichten Wirbelschicht im Unterteil des Wirbelschichtreaktors 1 erforderliche Feststoffmenge zurückgeführt wird.

Das aus dem Verweilzeitreaktor 6 austretende Verbrennungsgas wird gemeinsam mit dem aus Wirbelschichtreaktor 1 kommenden Gas in den Venturi-Trockner 15 geleitet und übernimmt dort die vorher beschriebene Funktion.

Um Korrosion durch kondensierende Salzsäure zu vermeiden, ist durch entsprechende Auswahl der Ausmauerung der Anlage sowie der Temperatur im Venturi-Trockner 15 und dem gesamten nachfolgenden Abgassystem dafür gesorgt, daß die Blechmanteltemperaturen der Behälter oberhalb 200°C liegen. Besonders gefährdet Teile des Elektrofilters 20 können aus diesem Grund zusätzlich beheizt werden.

Aus dem Verweilzeitreaktor 6 wird über Leitung 8 ein Teil des Feststoffs in den Wirbelschichtreaktor 1 zurückgeführt und ein Teil mit der Dosiereinrichtung 9 abgezogen. Dieser Teilstrom wird einem Wirbelschichtreaktor 30 aufgegeben, der mit über Leitung 32 zugeführtem sauerstoffhaltigem Gas fluidisiert wird. Das den Wirbelschichtreaktor 30 verlassende Gas wird in dem Zyklon 31 von Feststoff befreit, das Oxid über eine Rohrleitung in den Wirbelschichtreaktor 1 zurückgeführt. Das erwärmte Gas gelangt über Leitung 4 als Sekundärgas in den Wirbelschichtreaktor 1.

Bei der Fluidisierung nicht abgeführte Restwärmeinhalt des Oxides kann je nach den geforderten Austrittstemperatur an Kühlwasser, das in Kühlerregister 24 geleitet wird, abgegeben werden.

Zur Einstellung der Kalziniertemperatur im Wirbelschichtreaktor 1 kann ein in weiten Grenzen varierbarer Anteil des Chlorids durch entsprechende Einstellung der Verteilerschüre 13 über die Eintragsvorrichtung 16 direkt in den Wirbelschichtofen 1 dosiert werden.

Infolge der guten Vermischung und des intensiven Wärmeaustausches zwischen Feststoff und Verbrennungsgas stellt sich im gesamten, aus Wirbelschichtreaktor 1 und Verweilzeitreaktor 6 gebildeten System eine gleichmäßige Kalziniertemperatur ein. Durch die Aufteilung der Verbrennungsgasmengen entsteht im Bereich zwischen Gasverteiler und Sekundärgaseintritt des Wirbelschichtreaktors 1 eine Wirbelschicht mit hoher Feststoffkonzentration, die den Verbrennungsvor-gang begünstigt. Durch interne Material-Rezirkulation im darüber befindlichen Ofenteil verringert sich die Ma-

terialkonzentration, so daß die in den Verweilzeitreaktor 6 eintretende Suspension eine vergleichsweise geringe Dichte besitzt.

### Beispiel

Zur Durchführung des Verfahrens dient eine Anordnung, deren Wirbelschichtreaktor 1 einen Innendurchmesser von 1,3 m und eine lichte Höhe von 10 m, deren Verweilzeitreaktor 6 im unteren bis zur Rückführleitung 8 gehenden Bereich einen Innendurchmesser von 0,8 und eine lichte Höhe von 2 m und deren Wirbelkühler 30 zwei nacheinander durchfließbare Kammer aufweist.

Die Leitung 4 zur Einführung von Sekundärgasen in den Wirbelschichtreaktor 1 befindet sich in einer Höhe von 2 m, die Leitung 5 zur Aufgabe von Brennstoff in einer Höhe von 0,3 m über dem Gasverteiler.

Vom Aufgabebunker 11 werden stündlich 4,7 t  $\text{Al}(\text{Cl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O})$  mit einem mittleren Korndurchmesser  $d_{50} = 150 \mu\text{m}$  über die Dosierbandwage 12 abgeführt und mittels der Verteilerschurze 13 so aufgeteilt, daß ca. 70% über die Eintragsvorrichtung 14 in den Venturi-Trockner 15 und ca. 30% über die Eintragsvorrichtung 25 direkt in den Wirbelschichtreaktor 1 gelangen.

Im Venturi-Trockner 15 stellt sich durch Mischung mit dem  $850^\circ\text{C}$  heißen Abgasstrom aus dem Oberteil des Verweilzeitreaktors 6 eine Temperatur von etwa  $250^\circ\text{C}$  ein. In dieser Stufe wird die gesamte Oberflächenfeuchte verdampft und das Chlorid teilweise gespalten. Der gemeinsam mit dem Gas ausgetragene Feststoff wird im Entstaubungszylinder 19 abgetrennt und gelangt über die Rückführleitung 23 in den Wirbelschichtreaktor 1. Die Endreinigung der Abgase erfolgt im Elektrofilter 20. Der abgeschiedene Staub wird ebenfalls in die Rückführleitung 23 eingespeist. Die Temperatur der  $\text{HCl}$ -haltigen Abgase am Austritt des Elektrofilters 20 liegt mit  $220^\circ\text{C}$  genügend weit über dem  $\text{HCl}$ -Taupunkt, so daß Korrosion vermieden wird.

Über den Gasverteiler des Wirbelschichtreaktors 1 werden stündlich  $756 \text{ Nm}^3$  kalte Luft über Leitung 2 zur Fluidisierung aufgegeben.  $3025 \text{ Nm}^3/\text{h}$  im Wirbelschichtkühler 30 auf  $250^\circ\text{C}$  vorgewärmte Sekundärluft wird über Leitung 4 zugeführt. Das Verhältnis von Primärluft zu Sekundärluft beträgt 1 : 4.

Zur Deckung des Wärmebedarfs werden  $305 \text{ kg/h}$  schweres Heizöl in den Bereich zwischen Gasverteiler und Sekundärgasleitung 4 eingeleitet. Im Bereich zwischen Gasverteiler und Sekundärgasleitung 4 ist die Verbrunnung des Heizöls unvollständig. Oberhalb der Sekundärgasleitung 4 erfolgt ein vollständiger Ausbrand. Durch Feststoffzirkulation im Wirbelschichtreaktor 1 selbst und durch Feststoffrückführung aus dem Verweilzeitreaktor 6 stellt sich eine einheitliche Temperatur von  $850^\circ\text{C}$  ein.

Im Oberteil des Verweilzeitreaktors 6 werden die aus dem Wirbelschichtreaktor 1 austretenden Feststoffe vom Gasstrom getrennt, gelangen in den Unterteil und bilden dort ein Wirbelbett. Über den Gasverteilerboden des Verweilzeitreaktors 6 werden stündlich  $80 \text{ Nm}^3$  Luft zugeführt, um das Material gerade in fluidisiertem Zustand zu halten.

Die mittlere Feststoffverweilzeit im Gesamtsystem betrug ca. 2,2 h. Der Druckverlust im Wirbelschichtreaktor 1 wird auf ca. 400 mm WS eingestellt. Die Suspensionsdichten betragen im Bereich zwischen Gasverteiler und Sekundärgasleitung 4 ca.  $200 \text{ kg/m}^3$ , im Bereich

oberhalb der Sekundärgasleitung 2 bis  $10 \text{ kg/m}^3$  und im Verweilzeitreaktor ca.  $650 \text{ kg/m}^3$ .

Die Produktion in Höhe von  $900 \text{ kg/h}$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  wird mit Hilfe der Austragsvorrichtung 9 aus dem Verweilzeitreaktor 6 abgeführt und in den Wirbelkühler 30 eingetragen.

Im Wirbelkühler 30 wird durch Fluidisierung mit  $3025 \text{ Nm}^3/\text{h}$  Luft eine nicht expandierte Wirbelschicht erzeugt. Dabei erwärmt sich die Luft auf  $250^\circ\text{C}$  vor. Sie wird dann als Sekundärluft über Leitung 4 in den Wirbelschichtreaktor 1 eingeleitet. In der zweiten Kammer des Wirbelkühlers 30 wird das Oxid durch eingehängte Kühlregister 24, die von Kühlwasser durchströmt werden, auf ca.  $80^\circ\text{C}$  gekühlt. Es verläßt schließlich den 15 Wirbelkühler 30 mit dieser Temperatur.

Hierzu 2 Blatt Zeichnungen

